

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

24.09.99

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 8月10日

REC'D 12 NOV 1999

WIPO PCT

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第226206号

出願人
Applicant(s):

新日鐵化学株式会社
株式会社ニッチツ

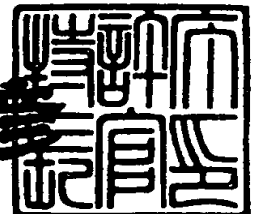
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年10月29日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-3073558

【書類名】 特許願
 【整理番号】 SP037SI
 【提出日】 平成11年 8月10日
 【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿
 【国際特許分類】 C02F 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県木更津市新港 1 5 番 1 新日鐵化学株式会社総合
 研究所内

【氏名】 大石 徹

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県秩父郡荒川村上田野 3 5 1 - 1 株式会社ニッチ
 ツ粉体技術研究所内

【氏名】 谷田貝 敦

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県秩父郡荒川村上田野 3 5 1 - 1 株式会社ニッチ
 ツ粉体技術研究所内

【氏名】 郡司 知訓

【特許出願人】

【識別番号】 000006644

【氏名又は名称】 新日鐵化学株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 391054268

【氏名又は名称】 株式会社ニッチツ

【代理人】

【識別番号】 100082739

【弁理士】

【氏名又は名称】 成瀬 勝夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100087343

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 智廣

【選任した代理人】

【識別番号】 100088203

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐野 英一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011970

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9720598

【包括委任状番号】 9712315

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硝酸性窒素脱窒用活性化材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭酸カルシウム含有物質及び硫黄が共存する硝酸性窒素脱窒基質と鉱物繊維との混合物からなる硝酸性窒素脱窒用活性化材。

【請求項 2】 炭酸カルシウム含有物質の一部を陽イオン交換性物質で置換してなる請求項 1 記載の硝酸性窒素脱窒用活性化材。

【請求項 3】 微細孔隙物質を共存させてなる請求項 1 又は 2 記載の硝酸性窒素脱窒用活性化材。

【請求項 4】 鉱物繊維が粒状ロックウールである請求項 1～3 のいずれかに記載の硝酸性窒素脱窒用活性化材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水質浄化に用いられる硝酸性窒素脱窒用活性化材に関し、更に詳しくは独立栄養性脱窒素細菌による水質浄化に用いられる無機固体の活性化材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

河川、湖沼、閉鎖水域などの富栄養化の原因となる生活排水、産業排水、農業排水中の硝酸性窒素分を除去する技術として、メタノールや汚泥中の有機炭素源を水素供与体として脱窒する従属栄養性脱窒技術が知られている。この技術は、使用細菌以外の分解系の影響を受け、基質当たりの脱窒率は低く、また用いたメタノールや発生した汚泥を外界に排出しないよう厳しく管理された設備が必要となる。すなわち、単一の脱窒槽に被処理水を通水させるだけでは水質浄化ができず、多くの処理施設が必要となり、ポンプ、攪拌装置などの電源も必要なうえ、設備の保守点検が欠かせない。

【0003】

これに対し、硫黄や硫黄化合物を用いた独立栄養性脱窒技術では、硫黄酸化細

菌による脱窒が選択的に行われるので、基質当たりの脱窒効率が高く、しかも生成物である硫酸イオンは水質環境の制限因子ではないので、処理水中に 0.1% 以下の含有率であれば、カルシウム化合物による pH 調整を行うことでそのまま放流して差し支えない。

【0004】

この硫黄や硫黄化合物を用いた独立栄養性脱窒技術としては、例えば特公昭62-56798号公報、特公昭63-45274号公報、特公昭60-3876号公報、特公平1-31958号公報、特公平4-9199号公報、特開平4-74598号公報、特開平4-151000号公報、特開平4-197498号公報、特開平6-182393号公報などに記載の方法がある。

【0005】

このうち、特公昭62-56798号公報及び特公昭63-45274号公報記載の方法は、種々の窒素化合物や硫黄化合物を含有する排水の処理方法として提案されたものであり、いずれも pH 3 以下での前処理や種汚泥として硫黄酸化細菌群を優先種とした活性汚泥を育成する段階を必要としており、硝酸性窒素を主な脱窒対象とした場合には効率のよい方法とは言えない。

【0006】

また、特公昭60-3876号公報及び特公平1-31958号公報記載の方法も硝酸性窒素を対象とした脱窒方法に限定したものではないが、硝化工程後の脱窒工程ではいずれも硫黄酸化細菌による脱窒を行っている。しかし、処理すべき硝酸性窒素量に応じて硫黄成分を添加する必要があったり、脱窒により発生した微細な窒素ガスを放出できず別に曝気槽を必要とするなど、これらも実用的ではない。

【0007】

特公平4-9199号公報記載の脱窒方法では、大理石粒（炭酸カルシウム）と硫黄粒子を用いた排水中の窒素、リン酸の同時除去方法について提案しているが、大理石粒と硫黄粒子は別々の工程で用い、しかも基本的には好気-嫌気活性汚泥処理であるため、硫黄のみを脱窒基質とした独立栄養性脱窒とは異なり、汚泥の管理が必要であって非効率な方法である。

【0008】

さらに、特開平4-74598号公報記載の方法は、基本的には嫌気-好気活性汚泥

処理であるが、炭酸水素ナトリウム又は炭酸カルシウムを炭素源として導入しているため、上記の各方法よりは硝酸性窒素除去機能が安定的に発現される。しかし、硫黄源として硫化鉄鉱を用いているため脱窒率が低く、この方法も活性汚泥処理法の域を出ないものである。

【0009】

特開平4-151000号公報記載の脱窒方法では、炭素源として炭酸水素ナトリウム又は炭酸カルシウム、硫黄源としてチオ硫酸塩とする硫黄酸化細菌による独立栄養性脱窒法を提案しているが、高価なチオ硫酸塩を処理対象の硝酸性窒素に見合った量注入しなければならず、非効率な方法でしかない。

【0010】

特開平4-197498号公報記載の方法は、浄水前処理方法として硫黄酸化細菌による独立栄養性脱窒法を提案しているが、この方法では原水に含まれる硝酸性窒素に見合う量の亜硝酸ナトリウムを添加しなければ著しく効率が低下するという問題がある。

【0011】

これに対し、特開平6-182393号公報記載の方法には、硝酸性窒素を硫黄酸化細菌により効率的に脱窒できる方法が提案されている。この方法では、硫黄酸化細菌に対し反応性のよい硫黄粉粒体を用いるため、硫黄粉粒体で充填層を形成した流動床式反応槽を設置し、硝酸性窒素等を含む原水を通水し脱窒処理を行い、発生した窒素ガスを反応槽から放出させるのに動力を必要としている。これは脱窒により発生した窒素ガスが気泡として硫黄粉粒体の表面や粉粒体間を覆い、以後の脱窒を阻害するからである。また、脱窒に伴い生成する硫酸酸性を別途矯正する必要があること、原水を常時強制通水させないと強酸性となって脱窒が停止することなどの難点がある。このため、設備費用や運転費用が高くなり、普遍的な導入が困難という問題がある。

【0012】

このような従来の硝酸性窒素脱窒法を抜本的に改善した脱窒法として、本発明者らは、炭酸カルシウム及び硫黄が共存する粒状物又は塊状物を微生物活性付与組成物として用いる方法を開発し、特願平10-106974号として提案した。この脱

窒法は、硫黄酸化細菌の栄養源である硫黄と菌体合成に必要な炭素源を同一組成物内にほぼ同量共存させることで、効率よく脱窒を行わせることを可能にした画期的な方法である。しかも、脱窒系以内で生成されるカルシウムイオンと硫酸イオンはほぼ等量で、常に略中性を保てるため、pH低下による脱窒能の低下は起こらない。

【0013】

それに加えて、炭酸カルシウム微粉を用い、硫黄との等量混合溶融・急冷・破碎して得られる組成物であるので、その微小突起の多い破断面に硫黄酸化細菌が定着しやすい構造となっている。また、粒の断面全体で一連の反応に与れるので非常に脱窒効率がよく、さらに組成物粒子を大きくすること、例えば5～25mm程度とすることができるので、生成した窒素ガスを粒子間に抱いて脱窒が停止することがなく、しかも粒子全体を窒素ガスが覆ってしまうこともない。

【0014】

排水等の脱窒処理を行うに当たっては、攪拌や曝気は不要であるため特殊な反応槽や曝気槽などを必要とせず、この組成物をかごなどにつめて排水中に置くだけでよく、例えば下水暗渠や農業排水暗渠などに設置すればよい。したがって、無電源でかつメンテナンスフリーの脱窒処理が可能となり、処理コストが従来法に較べて格段に低下し、簡便でかつ普遍的な脱窒処理が実現できた。

【0015】

さらに、本発明者らは、上記の微生物活性付与組成物の性能を大幅に改善した硝酸性窒素脱窒基質を開発し、特願平10-2711920号として提案した。この硝酸性窒素脱窒基質は、前記の炭酸カルシウムと硫黄との主要組成に、例えば珪藻土、籾殻燐炭等の微細孔隙を有する物質を共存させた粒状物又は塊状物である。この硝酸性窒素脱窒基質を用いると、上記微生物活性付与組成物に比較して1.5～2.5倍の脱窒性能を発揮し、より高濃度の硝酸性窒素をも効率的に脱窒浄化することを可能にした。

【0016】

これらの微生物活性付与組成物や硝酸性窒素脱窒基質（両者を単に基質という）の優れた脱窒性能を発揮させるには、排水と基質を常時接触させることが肝要

であるが、河川、湖沼、閉鎖水域などは、降雨時に増水したり渇水時に減水したりして水面が変動する。増水時に基質が流出しないようにかごやネットに詰めて設置すると、渇水時に基質の一部が水面上に出て乾燥し、そこに繁殖していた硫酸化細菌の活動が停止し場合によっては死滅し、脱窒能率が低下するという問題がある。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、渇水時においても排水との接触が可能で常時高い脱窒率を維持できる硝酸性窒素脱窒用活性化材を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、炭酸カルシウム含有物質及び硫黄が共存する硝酸性窒素脱窒基質と鉱物繊維との混合物からなる硝酸性窒素脱窒用活性化材である。この硝酸性窒素脱窒基質は、炭酸カルシウム含有物質の一部を陽イオン交換性物質で置換したものでもよく、さらに微細孔隙物質を共存させてもよい。また、硝酸性窒素脱窒基質と混合する鉱物繊維は、粒状ロックウールであることがよい。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明の硝酸性窒素脱窒用活性化材（脱窒活性化材ともいう）に用いる硝酸性窒素脱窒基質（脱窒基質ともいう）は、必須成分として炭酸カルシウム含有物質及び硫黄が共存するものであるが、炭酸カルシウム含有物質の一部を陽イオン交換性物質で置換したり、更に微細孔隙物質が共存させたものであってもよい。

【0020】

この脱窒基質の必須成分である炭酸カルシウム含有物質としては、例えば炭酸カルシウム、石灰石粉末及び破砕物、貝殻粉末及び破砕物、貝化石粉末及び破砕物、サンゴ粉末及び破砕物、ドロマイト粉末及び破砕物などの1種又は2種以上が挙げられる。この炭酸カルシウム含有物質は、ブレーン比表面積が $2000 \sim 5000 \text{ cm}^2$ 程度、好ましくは $2500 \sim 3500 \text{ cm}^2$ 程度の粉末であることがよい。比表面積が 2000 cm^2 より低いと硫黄との共存状態が不十分となり、脱

窒性能が低下する場合がある。逆に、 5000cm^2 を超えると嵩比重が軽くなりすぎ、中性pH維持に必要な炭酸カルシウムを共存させることが困難になり、脱窒性能が低下する。

【0021】

脱窒基質のもう一つの必須成分である硫黄としては、例えば石油脱硫や石炭脱硫プラントの回収硫黄や、天然硫黄などが挙げられ、その形態は粉末、粒状等の固体硫黄でもよいし、溶融硫黄であってもよい。

【0022】

炭酸カルシウム含有物質と硫黄の割合は、硫黄100重量部に対し炭酸カルシウム含有物質中の炭酸カルシウム100～150重量部程度、好ましくは100～120重量部程度、より好ましくは等量程度がよい。炭酸カルシウムが100重量部より少ないと中和反応に必要な炭酸カルシウムが不足し、150重量部より多いと硫黄のバインダーとしての能力が不足し、安定な成形体を得ることが困難になる。

【0023】

この脱窒基質は、炭酸カルシウム含有物質と硫黄を混合した後に硫黄を加熱溶融するか、あるいは予め加熱溶融した硫黄と炭酸カルシウム含有物質を混合し、溶融硫黄混合物を水で急冷固化し、固化物を破碎又は造粒することにより、粒状物又は塊状物として製造することができる。

【0024】

炭酸カルシウム含有物質の一部を置換する場合の陽イオン交換性物質としては、例えば天然ゼオライト、合成ゼオライト、ペントナイトなどの1種又は2種以上が挙げられる。この陽イオン交換性物質の内、ゼオライトは炭酸カルシウムの5～20%程度、好ましくは10%程度置換することがよく、ペントナイトは炭酸カルシウムの1～5%程度、好ましくは2%程度置換することがよい。

【0025】

この陽イオン交換性物質で置換すると、排水中のアンモニア性窒素が吸着除去でき、また脱窒反応によって生成したカルシウムイオンがこれに吸着され、マイナスにチャージした微生物を基質に保持できる。

【0026】

共存させる場合の微細孔隙物質としては、例えば珪藻土、珪藻土焼成物、凝灰岩、坑火石、溶岩、パーライト、真珠岩、有孔隙セラミック、レンガ、ALC、軽石、ポゾラン、シラス、シラスバルーン、膨張頁岩焼成物、アタパルジャイト、セピオライト、クリストバライト、セリサイト、酸性白土、イライト、鉄鋼スラグ、精練からみ、コンクリート、セメント固化物等の鉱産物及び／又はその加工物などの1種又は2種以上が挙げられる。その他、例えば木炭、竹炭、粉殻燐炭、活性炭、石炭、亜炭、泥炭、石炭コークス、石油コークス、ピッチコークス等の炭化物などの1種又は2種以上が挙げられる。さらに、火山灰、土壌、フライアッシュ、木粉及び破砕物、樹皮粉及び破砕物、サンゴ粉末及び破砕物、貝殻粉末及び破砕物などの1種又は2種以上が挙げられる。

【0027】

微細孔隙物質の含水率は、30%程度以下であることが好ましく、その粒度は長径5mm以下、好ましくは1mm以下の粒度であることがよい。なお、未凝結の火山灰や未凝結の土壌はそのまま使用することができる。微細孔隙物質の割合は、硫黄100重量部に対し1～50重量部程度、好ましくは10～30重量部程度がよい。脱窒基質に微細孔隙物質を共存させると、微細孔隙物質が硫黄酸化細菌の担体となって硫黄酸化細菌の繁殖を助け、脱窒率を向上させる。

【0028】

次に、脱窒基質と混合する鉱物繊維としては、例えばロックウール、グラスウール、セラミックウール、炭素繊維などの1種又は2種以上が挙げられるが、好ましくは安価なロックウールである。ロックウールは、粒状製品に加工しやすく、保水性に優れ、空隙が微生物等の繁殖に適しており、また塩基性の化学組成のため強酸性排水をも中和する機能を有する。

【0029】

このロックウールは、高炉スラグ、電気炉スラグ等の各種冶金スラグや、玄武岩、輝緑岩等の天然岩石や、あるいはこれらの混合物を、電気炉やキュボラなどで溶融し、これを遠心力及び／又は加圧気体で製綿して得られるものである。ロックウールは、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 を主成分とし、他に MgO 、 Fe_2O_3 などを

含有する。粒状ロックウールは、ロックウールを粒化機などにより粒状に加工したものであり、粒径が1～50mm程度、好ましくは5～20mm程度のものがよい。また、ロックウールに樹脂バインダーを添加しボード状等に成形したものを裁断又は破碎したもの、粒状ロックウールにセメント等の無機水硬性バインダーを添加し固化したものも使用できる。この粒状ロックウールは、そのまま脱窒基質と混合してもよいが、必要に応じて分級操作などで粒度をそろえたものを用いてもよい。

【0030】

脱窒基質と鉱物繊維の混合は、公知の混合機、例えばドラムミキサー、リボンミキサーなどを用いて攪拌混合すればよい。脱窒基質と鉱物繊維の混合割合は、脱窒基質100重量部に対し鉱物繊維5重量部以上、好ましくは10～500重量部程度である。鉱物繊維が5重量部に満たないと、脱窒活性化材の保水能力が低く、湯水時に水面から出た脱窒基質が乾燥する。

【0031】

このように、鉱物繊維を脱窒基質に混合すると、湯水時においても脱窒活性化材の保水性が維持される。すなわち、水中の鉱物繊維から水面上の鉱物繊維へ毛管現象により水が吸い上げられ、湯水時でも水面上に出た脱窒基質が乾燥せず、硫黄酸化細菌が死滅することがない。そして、水面上に出た脱窒活性化材においても吸い上げられた排水の脱窒が行われる。

【0032】

特に、ロックウールは、Mn、Zn、Cu、Mo、Fe、B等のミネラル成分に富み、これが溶出して硫黄酸化細菌を活性化する効果がある。また、大きな空隙を有する鉱物繊維は、その空隙がアンモニア資化菌、原生動物等の有機物分解生物など他の微生物を繁殖させるのに好適である。

【0033】

【実施例】

実施例 1

粉末硫黄を120℃に加熱して溶融した後、重質炭酸カルシウム（T-200 株式会社ニッチツ製 プレーン比表面積2800cm²）を重量比で1：1の割合

で均一に混合し、冷水で急冷固化し、これを粒径5～20mm程度に破碎して脱窒基質を調製した。

次いで、この脱窒基質100重量部に対し、粒状ロックウール（エスファイバー粒状綿 新日化ロックウール株式会社製 平均粒径30mm）20重量部をリボンミキサーに装入し、脱窒活性化材を製造した。

純水中に硝酸性窒素150mg/lを添加した人工排水1リットルに、市販の硫酸化細菌（DSM807）培養液を50ml添加した原水を対象とし、バッチ試験により脱窒処理を行った。

脱窒試験は、脱窒活性化材300gの入ったガラス容器に上記の原水0.15リットルを入れ、平均水温20℃に7日間保持した。この時の硝酸性窒素の脱窒率を測定したところ、100%であった。その後、一部原水の水面上に出ていた脱窒活性化材も浸るように上記の原水量を1リットルに増やし、さらに3日間脱窒試験を行い、10日目の脱窒率を測定したところ、脱窒率は100%であった。

【0034】

実施例2

脱窒基質の調製の際に粉殻燐炭10重量部を添加した以外は実施例1と同様にして脱窒活性化材を製造し、実施例1と同様にして脱窒試験を行ったところ、7日後と原水量を増加した3日後の脱窒率は100%であった。

【0035】

比較例1

実施例1の脱窒基質に粒状ロックウールを混合しないでそのまま用いた以外は実施例1と同様にして脱窒試験を行ったところ、7日後の脱窒率は100%であったが、原水量を増加した3日後の脱窒率は54%に低下していた。

上記実施例及び比較例から明らかなように、脱窒基質に粒状ロックウールを混合した場合には、その一部が原水水面より上に出ていても硫酸化細菌の脱窒活性を低下させることなく、全体としての脱窒率の低下を防止できた。

【0036】

【発明の効果】

本発明の硝酸性窒素脱窒用活性化材は、湧水時においても保水性が維持され、水面上に出た硝酸性窒素脱窒基質が乾燥せず、硫黄酸化細菌が死滅することがない。また、鉱物繊維に含まれるミネラル成分が硫黄酸化細菌を活性化する効果がある。さらに、大きな空隙を有する鉱物繊維は、アンモニア資化菌、原生動物等の有機物分解生物などを繁殖させるのに好適であり、排水中のアンモニア窒素やリン酸等の硝酸性窒素以外の栄養富化原因物質を減少させる効果もある。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 湯水時においても排水との接触が可能で常時高い脱窒率を維持できる
硝酸性窒素脱窒用活性化材を提供する。

【解決手段】 炭酸カルシウム含有物質及び硫黄が共存する硝酸性窒素脱窒基質
と鉱物繊維との混合物からなる硝酸性窒素脱窒用活性化材。硝酸性窒素脱窒基質
は、炭酸カルシウム含有物質の一部を陽イオン交換性物質で置換してもよく、微
細孔隙物質を共存させてもよい。鉱物繊維としては粒状ロックウールがよい。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0-0-0-0-0-6-6-4-4]

1. 変更年月日 1996年 3月19日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区新川二丁目31番1号
氏 名 新日鐵化学株式会社
2. 変更年月日 1999年 8月17日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都品川区西五反田七丁目21番11号
氏 名 新日鐵化学株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 {391054268}

1. 変更年月日 1991年 8月22日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区内幸町1丁目3番6号
氏 名 株式会社ニッチツ